

PCT/KR 03/02070
RO/KR C8. 10. 2003

REC'D 27 OCT 2003

WIPO PCT

대한민국
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0068853
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 07일
Date of Application NOV 07, 2002

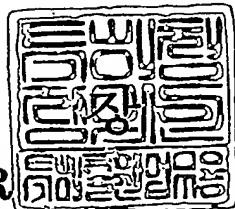
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2003 년 10 월 08 일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.11.07
【발명의 명칭】	폴리카보네이트의 결정화방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법
【발명의 영문명칭】	CRYSTALLIZING METHOD OF POLYCARBONATE AND PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE RESIN USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종훈
【성명의 영문표기】	KIM, JONG HUN
【주민등록번호】	721102-1231746
【우편번호】	305-752
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 8-2 송강청솔아파트 101동 1507호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우부곤
【성명의 영문표기】	WOO, BOO GON
【주민등록번호】	650525-1380714
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 401호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박은덕
【성명의 영문표기】 PARK, EUN DUCK
【주민등록번호】 710729-1804316
【우편번호】 405-732
【주소】 인천광역시 남동구 구월1동 258 팬더아파트 4동 510호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 홍미정
【성명의 영문표기】 HONG, MI JEUNG
【주민등록번호】 760402-2822615
【우편번호】 305-345
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 140-9
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	3	면	3,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	18	항	685,000	원
【합계】	717,000			원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 폴리카보네이트의 결정화방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 (a) 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시키는 단계; (b) 상기 폴리카보네이트 용액을 건조조 내로 이송시켜 건조조 내에서 노즐을 이용하여 분사하는 단계; 및 (c) 상기 분사된 용액에 고온 기체를 접촉시켜 용매를 기화시켜 제거하고 결정성 폴리카보네이트를 얻는 단계를 포함하는 스프레이 결정화법을 이용한 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리카보네이트의 결정화 방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법을 이용하면 별도의 분쇄과정없이 고상중합이 가능하므로 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 가지고 사출 및 압출용으로 사용 가능한 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 낮은 생산 비용으로 다량 생산할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

폴리카보네이트, 스프레이, 결정화, 고상중합

【명세서】**【발명의 명칭】**

폴리카보네이트의 결정화방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조법 {CRYSTALLIZING METHOD OF POLYCARBONATE AND PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE RESIN USING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 폴리카보네이트의 결정화 반응기.

도면의 주요 부분에 대한 설명

1. 용해조	2. 폴리카보네이트 용액 이송관
3. 건조조	4. 압축 기체 주입관(공기노즐 사용시)
5. 스프레이 노즐	6. 고온 기체 주입관
7. 결정성 폴리카보네이트 응집조	
8. 비결정성 폴리카보네이트 응집 싸이클론	

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> [산업상 이용 분야]

<9> 본 발명은 폴리카보네이트의 결정화방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 별도의 분쇄과정없이 고상증합이 가능하므로 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 가지고 사출 및 압출용으로 사용 가능한 고분자량의 폴리카

보네이트 수지를 단시간에 낮은 생산 비용으로 다량 생산할 수 있는 폴리카보네이트의 결정화 방법 및 이 방법을 이용한 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법에 관한 것이다.

<10> [종래 기술]

<11> 폴리카보네이트 수지는 내열성, 내충격성, 기계적 강도, 투명성 등이 매우 우수하여, 콤팩트 디스크, 투명 쉬트, 포장재, 자동차 범퍼, 자외선차단 필름 등의 제조에 광범위하게 사용되고 있으며, 그 수요량이 급속히 증가하고 있다.

<12> 종래 폴리카보네이트 수지의 생산공정으로는 포스겐을 사용하는 계면중합공정과 포스겐을 사용하지 않는 용융중합공정 및 고상중합공정으로 나눌 수 있다.

<13> 계면중합공정은 비스페놀에이와 같은 아로마틱 하이드록시 화합물의 수용액과 기상의 포스겐을 유기용매 내에서 혼합하여 수용액층과 유기용매층 사이의 계면에서 중합반응이 진행되도록 하는 공정이다.

<14> 상기 공정은 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 연속공정으로 비교적 쉽게 생산할 수 있으나, 유독한 독가스와 공해 물질인 염소계 유기용매를 사용하므로 위험성이 매우 크고, 이에 따른 막대한 설비비가 요구된다는 문제점이 있다.

<15> 한편, 용융중합공정은 원료 단량체를 용융시킨 상태에서 중합을 진행하는 방법으로, 유독 물질을 사용하지 않아 위험성이 적다는 장점이 있지만, 고분량의 사출 및 압출용 폴리카보네이트를 생산하기 위해서는 고점도의 반응물 처리시 고온, 고진공의 설비가 필요할 뿐 아니라, 이에 따라 품질이 저하된다는 문제점이 있다. 한편, 고상중합공정은 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화시킨

후, 용융 온도보다 낮은 범위의 온도에서 종합 반응을 진행하는 방법으로, 유독 물질을 사용하지 않으며, 고상에서 반응이 진행되므로 품질 저하를 방지할 수 있다.

<16> 미국특허 제4,948,871호 및 미국특허 제5,214,073호에 개시되어 있는 고상종합공정에서 는 비결정성 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화 온도에서 장시간 동안 열처리하거나(열처리에 의한 결정화 방식) 용매에 녹인 후 비용매로 침전시켜(비용매침전법) 고상종합이 가능한 결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<17> 열처리에 의한 결정화 방식은 장시간(72시간 이상)이 필요할 뿐만 아니라 결정화도가 비교적 낮아 고상종합에 적합한 결정성 폴리카보네이트 제조가 어렵다는 문제점이 있다.

<18> 비용매침전법에 의한 결정화 방식은 두 종류의 용매를 사용하므로 결정화 공정 이후에 용매를 완전히 분리해 줘야 하고 침전시에 용매와 비용매 간의 조성차에 의해 공정 초기와 말기의 결정화 상태가 다르게 나타날 수 있다는 문제점이 있다.

<19> 한편, 미국특허 제6,031,063호 및 미국특허 제6,222,001호에 소개된 고상종합공정에서는 펠렛 상태의 비결정 폴리카보네이트를 결정화 온도에서 일정 시간 동안 기상 또는 액상의 난 용매와 접촉시켜 결정화하는 방식을 사용하고 있다. 이 경우 비교적 단시간 내에 고상종합에 적합한 결정성 폴리카보네이트를 제조할 수 있으나 결정화 공정 전에 펠렛화 공정 또는 분쇄공정을 필요로 하는 문제점이 있다.

<20> 따라서 경제적으로 고상종합에 필요한 결정성 폴리카보네이트 제조하기 위하여 기존 결정화 공정에서의 분쇄 과정 및 건조 과정을 배제하거나 단순화하는 연구가 필요하며 아울러 고상종합 시간을 최소화하기 위하여 결정성 폴리카보네이트의

크기와 분포를 효율적으로 제어하여 고상중합에 가장 적합한 결정성 폴리카보네이트를 제조할 수 있는 결정화 공정의 개발이 필수적이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <21> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 별도의 분쇄과정없이 고상중합이 가능하므로 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 가지고 사출 및 압출용으로 사용 가능한 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 낮은 생산 비용으로 다량 생산할 수 있는 폴리카보네이트의 결정화방법을 제공하는 것이다.
- <22> 본 발명의 목적은 또한 상기 방법에 따라 제조된 결정성 폴리카보네이트를 제공하는 것이다.
- <23> 본 발명의 목적은 또한 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 제공하는 것이다.
- <24> 본 발명의 목적은 또한 상기 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트수지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <25> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시키는 단계; (b) 상기 폴리카보네이트 용액을 건조조 내로 이송시켜 건조조 내에서 노즐을 이용하여 분사하는 단계; 및 (c) 상기 분사된 용액에 고온 기체를 접촉시켜 용매를 기화시켜 제거하고 결정성 폴리카보네이트를 얻는 단계를 포함하는 스프레이 결정화법을 이용한 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법을 제공한다.
- <26> 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 결정성 폴리카보네이트를 제공한다.

<27> 본 발명은 또한 (a) 상기 방법에 의하여 결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계를 포함하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공한다.

<28> 본 발명은 또한, 상기 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제공한다.

<29> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<30> 본 발명자들은 고상중합을 위한 비결정 폴리카보네이트의 결정화 공정의 단순화를 통한 결정화공정의 경제성 증가와 고상중합 공정의 효율성 증대에 관해 연구하던 중 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 스프레이 결정화법을 이용해 결정화시킴으로써 고상중합에 적합한 결정성 폴리카보네이트가 쉽게 제조됨을 확인하고, 상기 방법의 최적화를 통해 궁극적으로 단시간 내의 고상중합을 통해 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<31> 본 발명의 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법은 하기 일련의 반응단계로 진행되는 것을 특징으로 한다.

<32> 첫째, 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시킨다((a) 단계). 여기서 비결정성 폴리카보네이트는 계면중합공정으로 제조된 것, 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 다이하이드록시 화합물의 에스테르 교환반응에 의해 제조된 것 또는 에스테르 교환반응 및 축합반응에 의해 제조된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

33> 또한, 상기 비결정성 폴리카보네이트가 선형 폴리카보네이트, 전체 단량체의 0.1 내지 5.0 중량%의 다관능기 단량체가 사용된 가지형 가지형 폴리카보네이트(폴리카보네이트 분지체 또는 가교 폴리카보네이트) 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

34> 상기 비결정 폴리카보네이트 용액 제조시 필요한 용매는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 메타크레졸, 싸이클로헥산, 디옥산, 디메틸포름알데히드, 피리딘 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

35> 또한, 상기 폴리카보네이트 용액의 농도는 5.0 내지 50.0 중량%가 바람직하고, 10.0 내지 30.0 중량%가 더욱 바람직하다. 상기 폴리카보네이트 용액의 농도가 5.0 중량% 미만이면 제조된 폴리카보네이트를 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는데 사용될 수 없고, 50.0 중량%를 초과하면 폴리카보네이트 용액의 점도가 높아 스프레이 분사가 원활히 진행되지 않는다는 문제점이 있다.

36> 그 다음 상기 (a) 단계에서 제조한 폴리카보네이트 용액을 건조조 내로 이송시키고 노즐을 통하여 건조조 내에서 분사시킨다((b) 단계). 이때 압력노즐을 사용하여 분사하는 방법과 공기노즐을 사용하고 고압기체를 별도로 주입해주는 방법 모두 바람직하게 사용될 수 있다.

37> 상기 (b) 단계에 사용된 노즐은 압력노즐(Pressure Nozzle) 또는 공기노즐(Pneumatic Nozzle)이 바람직하다.

38> 압력노즐을 사용하는 경우 상기 분사압은 2.0 내지 51.0 kgf/cm²가 바람직하다. 상기 분사압이 2.0 kgf/cm² 미만이면 폴리카보네이트 용액 분사시 노즐 입구가 쉽게 막히는 문제점이 있고, 분사압이 51.0 kgf/cm²를 초과하면 다음 단계((c) 단계)에서 기화될 수 있는 양 이상으로

폴리카보네이트 용액이 분사되어 기화되지 않고 잔존하는 용매의 함량이 과다하여 바람직하지 않다.

39> 한편 공기노즐을 사용하는 경우 상기 압축 기체의 주입속도는 200 내지 800 l /hour가 바람직하고, 300 내지 600 l /hour가 더욱 바람직하다. 압축기체의 주입속도가 200 l /hour 미만이면 제조된 결정성 폴리카보네이트 입자 내에 기화되지 못한 용매의 함량이 크게 증가한다는 문제점이 있고, 압축기체의 주입속도가 800 l /hour를 초과하면 제조된 결정성 입자 대부분이 직경 80 μm 미만의 미세한 분말이 되고 결정화도가 5% 미만으로 낮아진다는 문제점이 있다.

40> 그 다음 상기 분사된 용액을 고온 기체와 접촉시켜 용매를 기화시키고 결정성 폴리카보네이트를 얻는다((c) 단계).

41> 상기 고온 기체는 스프레이 분사 반대 방향으로부터 흘려주는 것이 바람직하다. 만약, 고온 기체의 흐름 방향이 폴리카보네이트 용액의 분사 방향 및 입자의 흐름 방향과 동일하면 용매의 기화속도가 커서 제조되는 폴리카보네이트 입자의 결정화도가 매우 떨어진다는 문제점이 있다.

42> 이처럼 스프레이 결정화법을 사용하여 결정성 폴리카보네이트를 제조하면 폴리카보네이트의 결정화와 건조를 동시에 실시할 수 있어 반응 공정이 간단하고 생산비용을 낮출 수 있다는 장점이 있다.

43> 상기 폴리카보네이트 용액 기화에 사용되는 기체는 질소, 공기, 이산화탄소 또는 이들의 혼합 기체가 바람직하다. 또한 상기 기체의 온도는 폴리카보네이트 용액 중의 용매를 충분히 기화 시킬 수 있는 정도의 고온인 40 내지 250 °C가 바람직하고, 60 내지 150 °C가 더욱 바람직하다.

4> 상기 고온 기체의 온도가 40 °C 미만이면 용매의 기화 속도가 느리고 용매가 충분히 기화되지 않아 추가적인 건조공정을 거치지 않으면 고상중합에 바로 사용할 수 없다는 문제점이 있고, 250 °C를 초과하면 용매 기화속도가 너무 빨라 결정화도가 낮게 되어 본 발명의 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법인 고상중합법에 바로 사용하기 어렵다는 문제점이 있다.

45> 여기서 용매의 기화 후 잔류하는 결정성 폴리카보네이트 입자의 평균 직경은 80 내지 3,000 μm 이 바람직하고, 폴리카보네이트의 입자의 오차는 20% 미만이 바람직하다.

46> 스프레이 결정화법에 의하여 제조된 결정성 폴리카보네이트 입자의 직경이 80 μm 미만이거나 3,000 μm 를 초과하면 폴리카보네이트의 결정화도가 낮거나 지나치게 높아질 뿐만 아니라 고상 중합시 감압 또는 질소 유입 조건에 적합치 않은 문제점이 있다.

47> 또한, 용매 잔류 후 잔류하는 결정성 폴리카보네이트 입자 직경의 오차가 20 %를 초과하면 결정성 폴리카보네이트의 물성이 나빠진다는 문제점이 있다.

48> 이상 설명한 본 발명의 결정성 폴리카보네이트 제조방법에 따라 제조된 폴리카보네이트 입자는 크기 및 그 크기 분포가 균일하고 오차가 적어 이후 진행되는 고상중합에 적합하므로 분쇄 공정을 필요로 하지 않고 저렴한 생산비용으로 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있다.

49> 상기 본 발명의 결정성 폴리카보네이트의 제조방법을 도 1을 참조하여 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.

<50> 비결정성 폴리카보네이트를 용매가 채워져 있는 용해조(1)에서 교반하여 비결정성 폴리카보네이트를 용해시킨다.

<1> 그 다음 폴리카보네이트 용액은 폴리카보네이트 용액 이송관(2)을 통하여 건조조(3) 내로 이송되고 이와 동시에 압축 기체 주입관(4)을 통하여 질소 등의 고압 기체가 건조조(3) 내로 주입하여 폴리카보네이트 용액을 스프레이 노즐(5)을 통하여 분사시킨다. 압축 기체의 폴리카보네이트 용액의 노즐 내로의 주입 속도는 용액의 농도에 따라 최적값이 달라진다. 만일, 공기노즐 대신 압력노즐을 사용할 경우 고압 기체의 사용 대신 폴리카보네이트의 주입 압력을 2.0 kgf/cm² 이상으로 높혀서 분사도록 한다.

<2> 상기 폴리카보네이트 용액 분사 반대 방향으로 고온 기체 주입관(6)을 통해 고온의 기체를 건조조(3)에 주입하여 폴리카보네이트 용액 중의 용매를 기화시킨다. 상기 과정에서 증발된 용매와 고온 기체는 액상의 용매와 기체로 분리되어 진 후 용매는 다시 용해조(1)로 환류되어지고 기체는 다시 가열되어 건조조(3) 내로 유입된다.

<3> 결정성 폴리카보네이트는 결정성 폴리카보네이트 응집조(7)에 응집되고 결정화되지 않은 비결정성 폴리카보네이트는 비결정성 폴리카보네이트 응집 싸이클론(8)에 응집된다.

<4> 본 발명은 또한, 상기 방법에 의하여 결정성 폴리카보네이트를 고상증합하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 제공한다.

<5> 상기 제조된 본 발명의 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 분자량은 35,000 내지 200,000 g/mol이 바람직하다. 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 분자량이 35,000 g/mol 미만 이거나 200,000 g/mol을 초과하면 사출 및 압출용으로 바람직하게 사용될 수 없다는 문제점이 있다.

<6> 상기 고상증합법에는 두가지가 있다. 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상증합 반응기에 주입하고 질소를 지속적으로 주입해 주는 방법과 0 내지 50 mmHg의 감압 하 바직하게는 0 내지

20 mmHg의 감압 하에서 반응 부산물을 제거하며 고상증합하여 중량평균분자량 35,000 내지

200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법이 있다.

57> 상기 결정성 폴리카보네이트는 별도의 분쇄 과정 및 건조과정을 거치지 않고 사용한다.

고상증합 온도(T_p)는 하기 식 1을 만족할 수 있도록 등온 또는 승온하여 고상증합을
진행한다. (T_m = 용융온도)

58> [식 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

59> 상기와 같은 단계를 거쳐 제조된 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 35,000 내지 200,000
g/mol의 중량평균분자량으로 사출 및 압출용으로 바람직하게 사용될 수 있다.

60> 또한 기존의 결정화 방식에 의해 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상증합 한 결과 분
자량 분포지수(Poly Dispersity Index)가 고상증합 전의 값과 비교하여 15% 내지 25% 증가하는
반면, 본 발명에 의해 제조된 결정성 폴리카보네이트를 이용해 고상증합한 경우, 입자 크기
및 결정화도가 균일하여 고상증합 실시 후에도 분자량 분포지수의 증가가 5.5% 이하로 기존 결
정화 방식에 비하여 현저히 감소하였고, 이로 인하여 분자량 및 물성이 균일한 고분자량의 폴
리카보네이트 수지를 제조할 수 있었다.

61> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법을 이용하면 별도의
분쇄과정없이 고상증합이 가능하므로 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 가지고 사출 및 압출
용으로 사용 가능한 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 낮은 생산 비용으로 다량 생
산할 수 있다.

63> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.

64> (실시예 1)

65> 결정성 폴리카보네이트 제조

66> 비스페놀에이와 디페닐카보네이트의 에스테르 교환반응으로 제조된 중량평균분자량 8,840 g/mol(분자량분포도, PDI=1.84)인 비결정성 폴리카보네이트를 클로로포름을 용매로 하여 2 ℥의 용해조에서 용해시켜 20 중량%의 용액을 만든 후, 상기 제조된 용액을 도 1에서와 같이 노즐을 통해 300 ℓ /hour의 유속으로 주입되어지는 질소와 함께 건조조 내로 분사시켜 건조 조 하단부로부터 제공되어지는 120 °C의 고온질소와 접촉하게 함으로써 용매를 모두 증발시키고 건상 입자 형태의 결정성 폴리카보네이트를 건조조 하단에서 수득하였다.

67> 상기 과정에서 증발된 용매와 고온 질소는 모두 상단 측면에 부착된 싸이클론을 통과한 후, 응축기를 통해 액상의 용매와 기상의 질소로 분리되어 진 후, 용매는 다시 용해조로 환류 되어지고, 질소는 압축기를 통해 가열기로 환류되어졌다. 건조조에서는 결정성이 매우 낮은 (10% 미만), 직경이 80 μm 미만인 입자들도 소량 얻어질 수 있는데, 이는 전량 상단 측면의 싸이클론에 수집되어 용해조로 환류되어졌다. 상기 과정 결과, 건조조 하단에 수득된 결정성 폴리카보네이트를 전자현미경 및 이미지분석기로 조사한 결과, 평균 직경은 300±7 μm였고, 입자 크기가 균일하여 고상증합을 위해 별도의 분쇄 공정이 필요하지 않았다. 또한 시차주사열량 계를 사용해 측정한 결과 결정화도가 26.5%이고 용융점은 221.56 °C였다.

68> 고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조

<9> 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트를 별도의 분쇄 과정 및 건조 과정 없이 고상중합 반응기에 주입하고, 질소를 분당 3ℓ의 속도로 지속적으로 주입하면서 200 °C의 등온 조건에서 고상중합 반응을 진행하였다. 그 결과, 반응 15 시간 후 중량평균분자량 31,751 g/mol이고, 분자량분산지수가 1.94인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<10> (실시예 2)

결정성 폴리카보네이트 제조

<11> 결정화에 사용된 비결정성 폴리카보네이트가 에스테르 교환반응 및 축합중합을 거쳐 제조되었고 분자량이 24,000 g/mol(분자량분포지수, PDI=1.92)인 점과 노즐에서 유입되는 질소의 유량이 400 ℓ /hour인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<12> 그 결과, 제조된 결정성 폴리카보네이트 입자의 평균 직경은 350±1 μm 였고, 입자 크기가 균일하여 고상중합을 위해 별도의 분쇄 공정이 필요하지 않았다. 또한 시차주사열량계를 사용해 측정한 결과 결정화도가 37.5%이고 용융점은 225.74 °C였다.

고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조

<13> 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트를 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고상중합하여 중량평균분자량 101,751 g/mol이고, 분자량분산지수가 2.01인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<14> (비교예 1)

결정성 폴리카보네이트 제조

<78> 비스페놀에이와 디페닐카보네이트의 에스테르 교환반응으로 제조된 중량평균분자량 6,951 g/mol(분자량분포도, PDI=1.88)인 비결정성 폴리카보네이트를 클로로포름에 0.1 g/mL의 농도가 되도록 용해시키고, 제조된 용액의 200% 양의 메탄올을 비용매로 사용하여 분말상의 결정성 폴리카보네이트를 침전물로 수득하였다.

<79> 상기 결정성 폴리카보네이트의 평균 직경은 550 μm 였고, 직경이 10 mm가 넘는 둉어리 형태로 도 다수 존재하여 고상중합 실험을 위해 분쇄 과정이 필요했으며, 결과적으로 분쇄된 입자의 직경이 150~22 μm 였고, 시차주사열량계를 사용하여 측정한 결정화도는 26.1%였다.

<80> 고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조

<81> 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트를 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고상중합하여 중량평균분자량 30,072 g/mol이고, 분자량분산지수가 2.26으로 분자량 분포도가 크게 넓어진 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<82> (비교예 2)

<83> 결정성 폴리카보네이트 제조

<84> 결정화에 사용된 비결정성 폴리카보네이트가 에스테르 교환반응 및 축합중합을 거쳐 제조된 점과 분자량이 24,000 g/mol(분자량분포도, PDI=1.92)인 점을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법을 사용하여 결정성 폴리카보네이트를 제조하였다.

<85> 상기 결정성 폴리카보네이트의 평균 직경은 590 μm 였고, 직경이 10 mm가 넘는 둉어리 형태로 도 다수 존재하여 고상중합 실험을 위해 분쇄 과정이 필요했으며, 결과적으로 분쇄된 입자의 직경이 200~8 μm 였고, 시차주사열량계를 사용하여 측정한 결정화도는 21.1%였다.

<86> 고분자량의 결정성 폴리카보네이트 수지 제조

<87> 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트를 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고상중합하여 중량평균분자량 92,700 g/mol이고, 분자량분산지수가 2.49로 분자량 분포가 넓은 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<88> 상기 실시예 1과 비교예 1 및 실시예 2와 비교예 2를 비교해 보면, 본 발명에 따라 비결정성 폴리카보네이트를 스프레이 결정화법을 통해 고압질소의 흐름 속도 및 건조조의 온도와 폴리카보네이트 용액의 노즐 내로의 주입 속도 등을 최적화하여 결정성 폴리카보네이트로 제조한 결과, 제조된 결정성 폴리카보네이트의 결정화도가 고상중합에 알맞은 20% 내지 30%를 가지는 한편, 비교예에서 보여지는 기존의 결과와 다르게 입자의 크기 분포가, 분쇄과정 없이도 분사 조건 조절에 따라 평균 직경이 80 내지 3,000 μm 사이의 값에서 오차범위 10% 미만인 매우 좁은 분포도를 보였다.

<89> 또한 본 발명에서 고상중합을 실시한 결과, 고상중합 전에 건조 과정과 분쇄 과정을 배제할 수 있어서 결정화 단계 이후의 공정 시간 및 운전 비용을 크게 절감할 수 있었고, 결과적으로 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량 고상 반응 15 시간 결과 최대 101,751 g/mol까지 높아질 수 있었다.

<90> 상기 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 분자량분산지수는 고상중합 전과 비교하여 그 증가도가 불과 5.4%에 밖에 미치지 않아, 기존 방식에 따른 비교예에서 보여지는 20.9%에 비해 약 1/4에 지나지 않는다.

<91> 따라서 상업적 생산 시에 분자량분산지수가 커짐으로써 나타날 수 있는 물성이 떨어지는 저품질의 폴리카보네이트 발생량을 미연에 방지할 수 있고, 고른 분자량 및 물성의 수지 제품을 안정적으로 다량 생산할 수 있음을 확인하였다.

【발명의 효과】

92> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법을 이용하면 별도의 분쇄과정없이 고상중합이 가능하므로 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 가지고 사출 및 압출 용으로 사용 가능한 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 낮은 생산 비용으로 다량 생산할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(a) 중량평균분자량 1,500 내지 30,000 g/mol인 비결정성 폴리카보네이트를 용매에 용해시키는 단계;

(b) 상기 폴리카보네이트 용액을 건조조 내로 이송시켜 건조조 내에서 노즐을 이용하여 분사하는 단계; 및

(c) 상기 분사된 용액에 고온 기체를 접촉시켜 용매를 기화시켜 제거하고 결정성 폴리카보네이트를 얻는 단계

를 포함하는 스프레이 결정화법을 이용한 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 비결정성 폴리카보네이트는 계면증합공정으로 제조된 것, 디알킬(아릴)카보네이트와 아로마틱 다이하이드록시 화합물의 에스테르 교환반응에 의해 제조된 것 또는 에스테르 교환반응 및 축합반응에 의해 제조된 것인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 비결정성 폴리카보네이트가 선형 폴리카보네이트 및 전체 단량체의 0.1 내지 5.0 중량%의 다관능기 단량체가 사용된 가지형 폴리카보네이트(폴리카보네이트 분지체 또는 가교 폴리카보네이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 용매는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 메타크레졸, 싸이클로헥산, 디옥산, 디메틸포름알데히드 및 피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 용액 중의 폴리카보네이트의 함량은 5 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 용액 중의 폴리카보네이트의 함량은 10 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에 사용된 노즐은 압력노즐 또는 공기노즐인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서의 압축 기체는 질소, 공기, 및 이산화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서의 압축노즐 사용시 압축 기체는 2.0 내지 51.0 kgf/cm²로 압축된 기체인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서의 공기노즐 사용시 압축 기체의 주입속도는 200 내지 800 ℓ/hour 인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서의 고온 기체는 폴리카보네이트 용액 분사 반대방향으로부터 주입되는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에 사용된 기체는 40 내지 250 °C의 질소, 공기, 및 이산화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 기체인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 제조된 결정성 폴리카보네이트 입자의 평균 직경이 80 μm 내지 3,000 μm 이고, 폴리카보네이트의 입자의 오차가 20% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 결정화방법.

【청구항 14】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 결정성 폴리카보네이트.

【청구항 15】

(a) 상기 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 결정성 폴리카보네이트를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계에서 제조한 결정성 폴리카보네이트를 고상중합하여 중량평균분자량 35,000 내지 200,000 g/mol인 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 (b) 단계의 고상중합법은 (a) 단계에서 제조된 결정성 폴리카보네이트를 고상반응 중합기에 주입하고 질소를 지속적으로 주입해주거나 0 내지 50 mmHg의 감압 하에서 반응 부산물을 제거하며 중합하는 방법인 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 17】

제15항에 있어서, 상기 (b) 단계에서의 고상중합 온도는 하기 식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 고분자량의 폴리카보네이트 수지의 제조방법:

[식 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

(상기 식에서,

T_p 는 고상중합 온도이고,

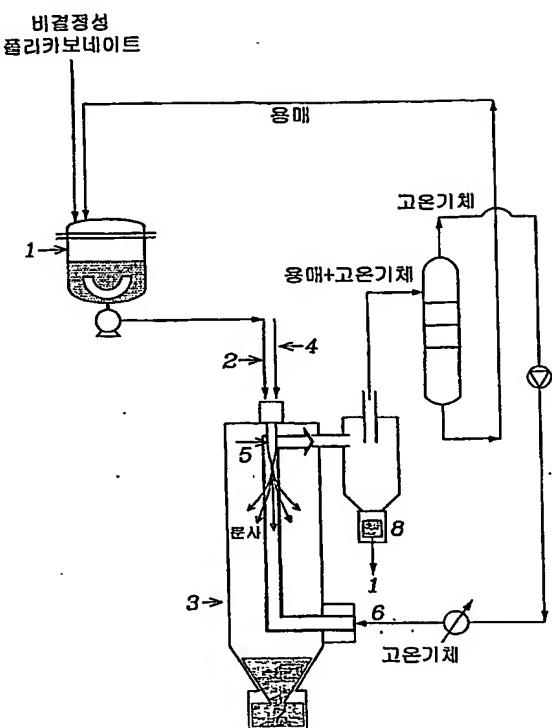
T_m 은 결정성 폴리카보네이트의 용융온도이다.)

【청구항 18】

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 고분자량의 폴리카보네이트 수지.

【도면】

【도 1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.